

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-109544

(43)Date of publication of application : 18.04.2000

(51)Int.Cl.

C08G 59/68
C08F 2/50
C08G 83/00
C09J 4/06
C09J 5/00
C09J 7/00
C09J 7/02
C09J163/00
C09J201/00
// C08F220/10

(21)Application number : 10-288127

(71)Applicant : SEKISUI CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 09.10.1998

(72)Inventor : FUKUI KOJI

(54) PHOTOCURABLE COMPOSITION, ITS PRODUCTION, PHOTOCURING- TYPE ADHESIVE SHEET, ITS PRODUCTION AND JOINTING

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a photocurable composition having such characteristics as to enable itself to be produced and cured by making use of two polymerization modes differing from each other, enable its pot life to be sufficiently prolonged as for its adhesion, and exhibit high peel adhesive force as well.

SOLUTION: This photocurable composition comprises (A) a compound having a polymerizable unsaturated bond affording the corresponding homopolymer 0-100° C in glass transition point, (B) a compound having an unsaturated bond and copolymerizable with the compound A, (C) a compound having at least one cationically polymerizable group in one molecule, (D) a polymerizable catalyst capable of initiating copolymerization between the compounds A and B by light irradiation, and (E) a cationic polymerization catalyst capable of initiating the cationic polymerization of the cationically polymerizable group of the compound C by light irradiation.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

04.06.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of
rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

13/15

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-109544

(P 2 0 0 0 - 1 0 9 5 4 4 A)

(43) 公開日 平成12年4月18日 (2000. 4. 18)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テロート* (参考)	
C 0 8 G	59/68	C 0 8 G	59/68	4J004
C 0 8 F	2/50	C 0 8 F	2/50	4J011
C 0 8 G	83/00	C 0 8 G	83/00	4J031
C 0 9 J	4/06	C 0 9 J	4/06	4J036
	5/00		5/00	4J040

審査請求 未請求 請求項の数9 O L (全 14 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平10-288127
(22) 出願日 平成10年10月9日 (1998. 10. 9)

(71) 出願人 000002174
積水化学工業株式会社
大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号
(72) 発明者 福井 弘司
京都市南区上鳥羽上調子町2-2 積水化学
工業株式会社内

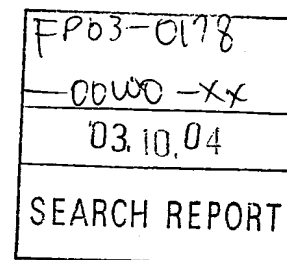
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光硬化性組成物、光硬化性組成物の製造方法、光硬化型粘接着シート、光硬化型粘接着シートの製造方法及び接合方法

(57) 【要約】

【課題】 2つの異なる重合モードを利用して光硬化性組成物の製造から硬化までを行うことができ、かつ接着に際しての可使時間を十分な長さとするできると共に、剥離接着性に優れた光硬化性組成物を得る。

【解決手段】 (A) ガラス転移点が0～100℃の範囲にあるホモポリマーを与える重合性不飽和結合を有する化合物と、(B) 化合物(A)と共重合可能な不飽和結合を有する化合物と、(C) 一分子中に少なくとも1つのカチオン重合性基を有する化合物と、(D) 光を照射されることにより化合物(A)及び(B)を重合開始させる重合触媒と、(E) 光を照射されることにより化合物(C)のカチオン重合性基のカチオン重合を開始させるカチオン重合触媒とを含む光硬化性組成物。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) ガラス転移点が0～100℃の範囲にあるホモポリマーを与える重合性不飽和結合を有する化合物と、

(B) 化合物(A)と共重合可能な不飽和結合を有する化合物と、

(C) 一分子中に少なくとも1つのカチオン重合性基を有する化合物と、

(D) 光を照射されることにより化合物(A)及び

(B)の重合を開始させる重合触媒と、

(E) 光を照射されることにより化合物(C)のカチオン重合性基のカチオン重合を開始させるカチオン重合触媒とを含むことを特徴とする光硬化性組成物。

【請求項2】 化合物(B)が、一分子中に少なくとも1つの(メタ)アクリロイル基と少なくとも1つの水酸基とを有する化合物(B1)と、化合物(B1)と共重合可能な不飽和結合を有する化合物(B2)とを含む請求項1に記載の光硬化性組成物。

【請求項3】 前記化合物(C)において、カチオン重合性基がエポキシ基である請求項1または2に記載の光硬化性組成物。

【請求項4】 重合触媒(D)が少なくとも370～800nmの波長成分を含む光の照射により、化合物

(A)及び(B)を重合させる重合触媒であり、カチオン重合触媒(E)が、300nm以上、370nm未満の波長成分を含む光の照射により、化合物(C)のカチオン重合性基の重合を開始させるカチオン重合触媒である請求項1～3のいずれかに記載の光硬化性組成物。

【請求項5】 (A3) 請求項1に記載の前記化合物

(A)と化合物(B)とからなる共重合体と、

(C) 一分子中に少なくとも1つのカチオン重合性基を有する化合物と、

(E) 光を照射されることにより化合物(C)のカチオン重合性基の重合を開始させるカチオン重合触媒とを含むことを特徴とする光硬化性組成物。

【請求項6】 請求項1～4のいずれかに記載の光硬化性組成物に重合触媒(D)のみを活性化させる光を照射し、化合物(A)と化合物(B)とからなる共重合体

(A3)を重合することを特徴とする光硬化性組成物の製造方法。

【請求項7】 請求項5に記載の光硬化性組成物をシート化したことを特徴とする光硬化型粘接着シート。

【請求項8】 請求項1～4のいずれかに記載の光硬化性組成物を塗工した後、塗工された光硬化性組成物に重合触媒(D)のみを活性化する光を照射し、化合物

(A)と(B)を重合して、化合物(A)と化合物

(B)とからなる共重合体(A3)を得ることを特徴とする光硬化型粘接着シートの製造方法。

【請求項9】 請求項7に記載の光硬化型粘接着シートを被着体に貼付する前または貼付後に、光硬化型粘接着

シートに300nm以上、370nm未満の波長の光を照射し、化合物(E)を活性化した後、被着体同士を貼り合わせることを特徴とする接合方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、光硬化性組成物、該光硬化性組成物を用いた光硬化型粘接着シート、該光硬化性組成物及び光硬化型粘接着シートの製造方法並びにこれらを用いた接合方法に関し、より詳細には、2つの重合モードを利用し、一方の重合モードでポリマーを形成し、他方の重合モードで硬化させ得る光硬化性組成物及びその製造方法、並びに該光硬化性組成物を用いており、常温で粘着性を示し、光照射により硬化させ得る光硬化型粘接着シート及びその製造方法並びに接合方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来より、粘着剤の簡便な作業性、揮発分を含まないことによる安全性、及び接着剤並の接着強度や被膜強度を併せ持つ、いわゆる粘着剤が提案されている。

【0003】例えば、特開平2-272076号公報には、アクリレートモノマーと、エポキシ樹脂とを含む光重合性組成物からなる感圧性熱硬化性接着剤を用いた粘接着テープが開示されている。ここでは、光重合性組成物のうち、アクリレートモノマーのみを重合し、粘着テープとする。この状態で、被着体同士を粘着テープを介して貼り合わせ、しかる後、加熱によりエポキシ樹脂を硬化し、それによって十分な接着強度が得られるとされている。

【0004】しかしながら、特開平2-272076号公報に記載の方法では、熱を利用してエポキシ樹脂を硬化させて接着力を発現させている。従って、プラスチックなどの耐熱性が十分でない材料からなる被着体には適用することができず、接着対象である被着体の材質に制限があった。

【0005】他方、特公表5-506465号公報には、アクリレートモノマーのような光ラジカル重合性成分と、エポキシ化合物のような光カチオン重合性成分と、有機金属錯塩重合開始剤とを含む感圧性接着剤が開示されている。この感圧性接着剤は、粘着力を高めるために提案されているものであり、感圧性接着剤の製造に際しては、光を照射し、上記光ラジカル重合性成分及び光カチオン重合性成分の双方を重合させている。すなわち、ラジカル重合及びカチオン重合の双方を引き起して、感圧性接着剤を構成している。

【0006】従って、重合反応は、感圧性接着剤を例えばシート状などに成形した際には既に完了しており、予め十分なシート強度を有するように構成されている。よって、被着体の接合に際して、優れた粘着力を発揮するものの、熱や光などのエネルギーを加えても、それ以上

接着強度の向上は望めなかった。

【0007】他方、エポキシ系接着剤は、その接着硬化物が、耐クリープ性、耐光性、耐水性、耐熱性及び耐薬品性などに優れていること、接着強度に優れていること、並びに、金属、プラスチックまたはガラスなどの広範囲にわたる材料を接着し得ることなどから、様々な部材の貼り合わせに広く用いられている（「新エポキシ樹脂」、垣内弘編著、昭晃堂、1985年発行）。

【0008】しかしながら、エポキシ樹脂系接着剤は、一般には液状の形態で用いられている。従って、エポキシ樹脂系接着剤の塗布時における塗布むらが生じたり、過剰塗布時の接着剤の染み出しにより接合部分の端面の美観が損なわれたりすることがあった。また、液状であるため、一度塗布した面に再度塗布し直すことができなかった。さらに、通常は、二液型の接着剤として構成されているので、主剤と硬化剤との混合比が限定され、混合ミスによる接着不良も生じ易かった。

【0009】上記のような問題を解決するものとして、エポキシ樹脂系接着剤をシートまたはフィルム状に成形したものが提案されている（特開昭60-173076号公報）。しかしながら、このようなシート状エポキシ接着剤は、常態において弾性率が高く、初期粘着力が低いため、仮止め性を有しない。従って、接合時の作業性が十分でないという問題があった。また、シート状エポキシ接着剤は被着体に対する密着性が十分でないため、被着体を貼り合わせるに際し、高温プレスや高圧プレスのような過酷な硬化条件を必要とし、このような硬化条件に耐性を持たない被着体には適用することができなかった。

【0010】本願発明者らは、先に、2つの異なる重合モードを利用した光重合性組成物を提案した（特開平9-279103号公報）。すなわち、アクリル系モノマーのようなラジカル重合し得るモノマーと、ラジカル重合触媒と、エポキシ基含有化合物と、エポキシ基含有化合物を硬化させるカチオン重合触媒とを含む光重合性組成物を提案した。ここでは、予め光を照射しラジカル重合触媒を活性化し、ラジカル重合性モノマーを重合し、粘着性付与ポリマーを生成した後、組成物をシート状に成形する。使用に際しては、このシートに、カチオン重合触媒を活性化させる光を照射し、エポキシ樹脂を硬化させ、それによって十分な接着強度が得られる。

【0011】しかしながら、エポキシ樹脂を硬化させるのに、光を照射してから長時間の養生を要するという問題があった。また、本願発明者らは、被着体の制限を受けにくい硬化条件で被着体同士を貼り合わせ得る硬化型粘接着剤を先に提案した（特開平10-120988号公報）。ここでは、アクリル系ポリマーと、エポキシ樹脂と、光カチオン重合開始剤とを含む硬化型粘接着シートが開示されている。この硬化型粘接着シートでは、光の照射により光カチオン重合開始剤が活性化されて、エ

ポキシ樹脂が硬化する。従って、硬化型粘接着シートを被着体に貼付する前、あるいは貼付後に光を照射するだけで、被着体同士を強固に接合することができ、被着体の耐熱性も問題とはならない。

【0012】また、本願発明者らは、上記硬化型粘接着シートに光を照射すると同時に硬化反応が進行し、しばらくすると硬化型粘接着シートの弾性率が上昇し、室温でほぼ24時間後には十分な接着強度の得られることを見出した。

10 【0013】しかしながら、接着強度評価において、剪断接着力は十分に高められるものの、剥離接着力が十分でないことがあった。

【0014】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上述した従来技術の現状に鑑み、2つの重合モードを利用した組成物であって、一方の重合モードのみを利用して硬化させることができ、被着体の制限が少なく、可使時間が長く、かつ硬化後の接着力、特に剥離接着力に優れた光硬化性組成物を提供することにある。

20 【0015】本発明の他の目的は、上記光硬化性組成物をシート化してなり、硬化後の接着力、特に剥離接着力において優れている光硬化型粘接着シート及び該シートを用いた接合方法を提供することにある。

【0016】本発明のさらに他の目的は、上記光硬化性組成物及び光硬化型粘接着シートの製造方法を提供することにある。

【0017】

【課題を解決するための手段】請求項1に記載の発明は、(A) ガラス転移点が0～100℃の範囲にあるホモポリマーを与える重合性不飽和結合を有する化合物と、(B) 化合物(A)と共重合可能な不飽和結合を有する化合物と、(C) 一分子中に少なくとも1つのカチオン重合性基を有する化合物と、(D) 光を照射されることにより化合物(A)及び(B)の重合を開始させる重合触媒と、(E) 光を照射されることにより化合物(C)のカチオン重合性基のカチオン重合を開始させるカチオン重合触媒とを含むことを特徴とする光硬化性組成物である。

40 【0018】請求項2に記載の発明では、上記化合物(B)として、一分子中に少なくとも1つの(メタ)アクリロイル基と、少なくとも1つの水酸基とを有する化合物(B1)と、化合物(B1)と共重合可能な不飽和結合を有する化合物(B2)とが組み合わせて用いられる。

【0019】請求項3に記載の発明では、上記化合物(C)において、カチオン重合性基がエポキシ基とされており、従って化合物(C)としてエポキシ基含有化合物が用いられる。

50 【0020】請求項4に記載の発明では、上記重合触媒(D)が、370～800nmの波長成分を含む光の照

射により活性化されて、化合物(A)及び化合物(B)を重合させる重合触媒であり、カチオン重合触媒(E)が、300nm以上、370nm未満の波長成分を含む光の照射により、化合物(C)のカチオン重合性基の重合を開始させるカチオン重合触媒により構成されている。

【0021】請求項5に記載の発明は、(A3)請求項1に記載の前記化合物(A)と化合物(B)とからなる共重合体と、(C)一分子中に少なくとも1つのカチオン重合性基を有する化合物と、(E)光を照射されることにより化合物(C)のカチオン重合性基の重合を開始させるカチオン重合触媒とを含むことを特徴とする光硬化性組成物である。

【0022】請求項6に記載の発明は、請求項1~4のいずれかに記載の光硬化性組成物に重合触媒(D)のみを活性化させる光を照射し、化合物(A)と(B)を重合して、化合物(A)と化合物(B)とからなる共重合体(A3)を得ることを特徴とする光硬化性組成物の製造方法である。

【0023】請求項7に記載の発明は、請求項5に記載の光硬化性組成物をシート化したことを特徴とする光硬化型粘接着シートである。請求項8に記載の発明は、請求項1~4のいずれかに記載の光硬化性組成物を塗工した後、塗工された光硬化性組成物に重合触媒(D)のみを活性化する光を照射し、化合物(A)と(B)を重合して、化合物(A)と化合物(B)とからなる共重合体(A3)を得ることを特徴とする光硬化型粘接着シートの製造方法である。

【0024】請求項9に記載の発明は、請求項7に記載の光硬化型粘接着シートを被着体に貼付する前または貼付後に、光硬化型粘接着シートに300nm以上、370nm未満の波長の光を照射し、化合物(E)を活性化した後、被着体同士を貼り合わせることを特徴とする接合方法である。

【0025】以下、本発明の詳細を説明する。本発明において、ガラス転移温度が0~100℃の範囲にあるホモポリマーを与える重合性不飽和結合を有する化合物(A)としては、この条件を満たす限り特に限定されるものではない。なお、ここで、ホモポリマーとは、数平均分子量10000以上の単独重合体を示すものとする。また、本明細書におけるガラス転移温度(Tg)は、示差走査熱量計(DSC)による測定値あるいはPolymer Handbook(第3版、Wiley Interscience)に記載の値をいうものとする。

【0026】上記化合物(A)としては、例えば、メチルアクリレート(ホモポリマーのガラス転移温度(以下、ホモポリマーのガラス転移温度をTgと略す)=10℃)、tert-ブチルアクリレート(Tg=41℃)、ネオペンチルアクリレート(Tg=22℃)、ラウリルアクリレート(Tg=15℃)、セチルアクリレ

ート(Tg=35℃)、シクロヘキシルアクリレート(Tg=15℃)、イソボロニルアクリレート(Tg=94℃)、フェニルアクリレート(Tg=57℃)、ベンジルアクリレート(Tg=6℃)、o-トルイルアクリレート(Tg=25℃)、m-トルイルアクリレート(Tg=52℃)、p-トルイルアクリレート(Tg=43℃)、2-ナフチルアクリレート(Tg=85℃)、4-ブトキシカルボニルフェニルアクリレート(Tg=13℃)、2-メトキシカルボニルフェニルアクリレート(Tg=46℃)、2-アクリロイルオキシエチル-2-ヒドロキシプロピルフタレート(Tg=68℃)、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレート(Tg=17℃)、エチルメタクリレート(Tg=65℃)、n-ブチルメタクリレート(Tg=20℃)、sec-ブチルメタクリレート(Tg=60℃)、イソブチルメタクリレート(Tg=48℃)、プロピルメタクリレート(Tg=35℃)、イソプロピルメタクリレート(Tg=81℃)、n-ステアリルメタクリレート(Tg=38℃)、シクロヘキシルメタクリレート(Tg=66℃)、4-tert-ブチルシクロヘキシルメタクリレート(Tg=83℃)、テトラヒドロフルフリルメタクリレート(Tg=60℃)、ベンジルメタクリレート(Tg=54℃)、フェネチルメタクリレート(Tg=26℃)、2-ヒドロキシエチルメタクリレート(Tg=55℃)、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート(Tg=26℃)及びグリシジルメタクリレート(Tg=46℃)などを挙げることができる。また、上記化合物(A)は、1種のみを用いてもよく、複数種併用してもよい。

【0027】光を照射された際に、重合触媒(D)が活性化されて、上記化合物(A)が化合物(B)と共重合されて、請求項5に記載の共重合体(A3)となる。上記化合物(B)としては、化合物(A)と共重合可能な不飽和結合を有する化合物である限り特に限定されない。化合物(B)の例としては、スチレン誘導体、ビニルエステル誘導体、N-ビニル誘導体、(メタ)アクリレート誘導体、(メタ)アクリロニトリル誘導体、(メタ)アクリル酸、無水マレイン酸、マレイミド酸誘導体などを挙げることができる。化合物(B)についても、1種のみを用いてもよく、2種以上併用してもよい。

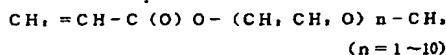
【0028】上記スチレン誘導体としては、例えば、スチレン、インデン、p-メチルスチレン、α-メチルスチレン、p-メトキシスチレン、p-tert-ブトキシスチレン、p-クロロメチルスチレン、p-アセトキシスチレン、ジビニルベンゼン等を挙げることができる。

【0029】上記ビニルエステル誘導体としては、例えば、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、カプロン酸ビニル、珪皮酸ビニル等を挙げることができる。上記N-ビニル誘導体としては、N-ビニルピロリ

ドン、N-アクリロイルモルフォリン、N-ビニルカプロラクトン、N-ビニルピペリジンなどを挙げることができる。

【0030】(メタ)アクリレート誘導体としては、例えば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、tert-ブチル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、n-オクチル(メタ)アクリレート、イソオクチル(メタ)アクリレート、イソノニル(メタ)アクリレート、イソミリスチル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、2-ブトキシエチル(メタ)アクリレート、2-フェノキシエチル(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレート、テトラヒドロフ

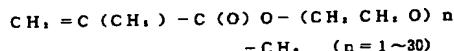
(化合物1)



【0032】

【化2】

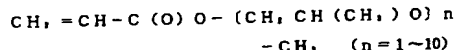
(化合物2)



【0033】

【化3】

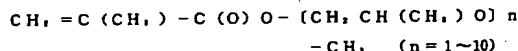
(化合物3)



【0034】

【化4】

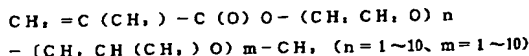
(化合物4)



【0035】

【化5】

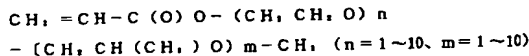
(化合物5)



【0036】

【化6】

(化合物6)



【0037】などを用いることができる。また、速やかに硬化を完了させるためには、請求項2に記載のように、化合物(B)は、1分子中に少なくとも1つの(メタ)アクリロイル基と少なくとも1つの水酸基を持つ化合物(B1)と、化合物(A)及び化合物(B1)と共

ルフリル(メタ)アクリレート、ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、エポキシアクリレート、ポリエステルアクリレート、ウレタンアクリレート

【0031】

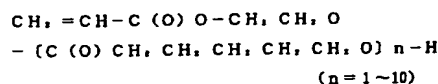
【化1】

重合可能な不飽和結合を有する化合物(B2)とを組み合わせることが望ましい。

【0038】ここで、上記少なくとも1つの(メタ)アクリロイル基と少なくとも1つの水酸基とを有する化合物(B1)については、特に限定されないが、例えば、

2-ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、3-ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、2-ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、4-ヒドロキシブチル (メタ) アクリレート、2-ヒドロキシブチル (メタ) アクリレート、5-ヒドロキシペンチル (メタ) アクリレート、6-ヒドロキシヘキシル (メタ) アクリレート、3-ヒドロキシ-3-メチルブチル (メタ) アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル (メ

(化合物7)



タ) アクリレート、ペンタエリスリトールトリ (メタ) アクリレート、2-[(メタ) アクリロイルオキシ] エチル 2-ヒドロキシエチル フタル酸、2-[(メタ) アクリロイルオキシ] エチル 2-ヒドロキシプロピル フタル酸、

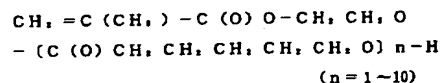
【0039】

【化7】

【0040】

【化8】

(化合物8)



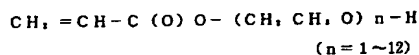
【0041】

【0042】

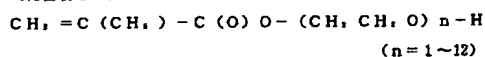
【化9】

【化10】

(化合物9)



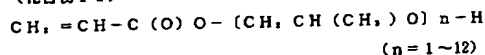
(化合物10)



【0043】

【化11】

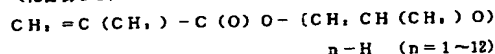
(化合物11)



【0044】

【化12】

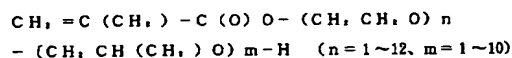
(化合物12)



【0045】

【化13】

(化合物13)

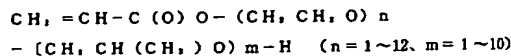


【0046】

【化14】

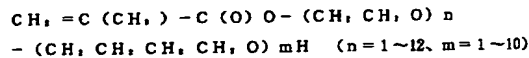
11

(化合物14)



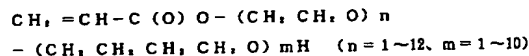
【0047】

(化合物15)



【0048】

(化合物16)



【0049】なお、上記化合物(B1)としては、1種のみを用いてもよく、あるいは複数種併用してもよい。また、上記化合物(B1)と共重合可能な不飽和結合を有する化合物(B2)についても特に限定されず、例えば、上述した化合物(B)として用い得る化合物を適宜用いることができる。また、化合物(B2)についても、1種のみを用いてもよく、複数種選択して用いてもよい。

【0050】上記化合物(B1)と化合物(B2)とを用いる場合、これらの配合割合については、特に限定されるわけではないが、好ましくは、化合物(B1)100重量部に対し、化合物(B2)を1～10000重量部の割合とすることが望ましい。化合物(B2)の配合割合が1重量部未満の場合には、照射後の硬化速度が速くなりすぎ、可使用時間を十分な長さとすることができないことがあり、10000重量部を超えると、硬化速度が遅くなることがあり、実用に耐え得る硬化速度を実現し得ないことがある。

【0051】一分子中に少なくとも1つのカチオン重合性基を有する化合物(C)としては、一分子中に少なくとも1つのカチオン重合性基を有する化合物である限り特に限定されるものではない。例えば、ビニロキシ基、スチリル基、エポキシ基、オキセタニル基などのカチオン重合性基を有するカチオン重合性化合物を用いることができる。好ましくは、接着性及び耐久性に優れているため、カチオン重合性基としてエポキシ基を有する化合物が好適に用いられる。

【0052】より詳しく例示すると、ビニロキシ基を含む化合物として、例えば、n-プロピルビニルエーテル、n-ブチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、tert-ブチルビニルエーテル、tert-アミルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル、2-エチルヘキシルビニルエーテル、ドデシルビニルエーテル、オクタデシルビニルエーテル、2-クロロエチルビニルエーテル、エチレングリコールブチルビニルエーテル、トリチレングリコールメチルビニルエーテル、

12

【化15】

【化16】

安息香酸(4-ビニロキシ)ブチル、エチレングリコールジビニルエーテル、ジエチレングリコールジビニルエーテル、トリエチレングリコールジビニルエーテル、テトラエチレングリコールジビニルエーテル、ブタン-1,4-ジオールジビニルエーテル、ヘキサン-1,6-ジオールジビニルエーテル、シクロヘキサン-1,4-ジメタノールジビニルエーテル、イソフタル酸ジ(4-ビニロキシ)ブチル、グルタル酸ジ(4-ビニロキシ)ブチル、コハク酸ジ(4-ビニロキシ)ブチル、トリメチロールプロパントリビニルエーテル、2-ヒドロキシエチルビニルエーテル、4-ヒドロキシブチルビニルエーテル、6-ヒドロキシヘキシルビニルエーテル、シクロヘキサン-1,4-ジメタノールモノビニルエーテル、ジエチレングリコールモノビニルエーテル3-アミノプロピルビニルエーテル、2-(N,N-ジエチルアミノ)エチルビニルエーテル、ウレタンビニルエーテル、ポリエステルビニルエーテル等を挙げることができるが、特に限定されるものではない。

【0053】スチリル基を含む化合物として、例えば、スチレン、p-メチルスチレン、α-メチルスチレン、p-メトキシスチレン、p-tert-ブトキシスチレン、p-クロロメチルスチレン、p-アセトキシスチレン、ジビニルベンゼン等を挙げることができるが、特に、限定されるものではない。

【0054】また、エポキシ基を有する化合物としては、例えば、ビスフェノールA系エポキシ樹脂、水添ビスフェノールA系エポキシ樹脂、ビスフェノールF系エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、脂肪族環式エポキシ樹脂、臭素化エポキシ樹脂、ゴム変成エポキシ樹脂、ウレタン変成エポキシ樹脂、グリシジルエステル系化合物、エポキシ化ポリブタジエン、エポキシ化SBS(SBSは、スチレン-ブタジエン-スチレン共重合体を示す)などが挙げられるが、特に限定されるものではない。上記エポキシ化合物は、硬化後に高い接着性及び耐久性を発現する。

【0055】また、上記一分子中に少なくとも1つのカ

チオン重合性基を有する化合物(C)については、1種のみを用いてもよく、複数種併用してもよい。さらに、複数の異なるカチオン重合性基を一分子中に持つ化合物を用いてもよい。

【0056】重合触媒(D)は、光を照射されることにより活性化され、上記化合物(A)及び化合物(B)を重合する。このような重合触媒(D)については、化合物(A)及び(B)を重合させ得る限り特に限定されず、光ラジカル重合触媒等を用いることができる。

【0057】重合触媒(D)として用い得る光ラジカル重合触媒の例としては、4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル(2-ヒドロキシ-2-プロピル)ケトン、 α -ヒドロキシ- α , α' -ジメチルアセトフェノン、メトキシアセトフェノン、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン等のアセトフェノン誘導体化合物；ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインプロピルエーテル等のベンゾインエーテル系化合物；ベンジルジメチルケタール等のケタール誘導体化合物；ハロゲン化ケトン；アシルフォスフィンオキシド；アシルフォスフォナート；2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1-オン、2-ベンジル-2-N,N-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-1-ブタノン；2,4,6-トリメチルベンゾイル-ジフェニルフォスフィンオキシドビス-(2,6-ジメトキシベンゾイル)-2,4,4-トリメチルベンチルフォスフィンオキシド；ビス(n5-シクロペンタジエニル)-ビス(ペンタフルオロフェニル)-チタニウム、ビス(n5-シクロペンタジエニル)-ビス[2,6-ジフルオロ-3-(1H-ピリ-1-イル)フェニル]-チタニウムなどを挙げることができる。

【0058】重合触媒(D)についても、1種のみを用いてもよく、複数種併用してもよい。また、上記重合触媒(D)は、カチオン重合触媒(E)に対して増感作用を示さないものが好ましい。

【0059】本発明において、光照射により化合物(C)をカチオン重合し、硬化させるカチオン重合触媒(E)は、光照射により化合物(C)を重合させ得る化合物であれば特に限定されず、公知の光カチオン重合触媒などを用いることができる。

【0060】上記光カチオン重合触媒としては、例えば、鉄-アレン錯体化合物、芳香族ジアゾニウム塩、芳香族ヨードニウム塩、芳香族スルホニウム塩、ビリジニウム塩、アルミニウム錯体/シリルエーテルなどから選ばれるが、特に限定されるものではない。また、光カチオン重合触媒として1種の光カチオン重合触媒を用いてもよく、複数種併用してもよい。

【0061】上記光カチオン重合触媒の具体的な例としては、IRGACURE 261(チバガイギー社製)、オプトマーSP-150(旭電化工業社製)、オプトマ

ーSP-151(旭電化工業社製)、オプトマーSP-170(旭電化工業社製)、オプトマーSP-171(旭電化工業社製)、UVE-1014(ゼネラルエレクトロニクス社製)、CD-1012(サートマー社製)、サンエイドSI-60L(三新化学工業社製)、サンエイドSI-80L(三新化学工業社製)、サンエイドSI-100L(三新化学工業社製)、CI-2064(日本曹達社製)、CI-2639(日本曹達社製)、CI-2624(日本曹達社製)、CI-2481(日本曹達社製)、RHODORSIL Photoinitiator 2074(ローヌ・プーラン社製)、UVI-6990(ユニオンカーバイド社製)、BBI-103(ミドリ化学社製)、MPI-103(ミドリ化学社製)、TPS-103(ミドリ化学社製)、MDS-103(ミドリ化学社製)、DTS-103(ミドリ化学社製)、DTS-103(ミドリ化学社製)、NAT-103(ミドリ化学社製)、NDS-103(ミドリ化学社製)等の市販のものを使用することができる。

【0062】請求項1に記載の発明に係る光硬化性組成物において、重合時あるいは硬化収縮時の内部応力を極力抑制するには、化合物(A)、(B)の重合及び化合物(C)の重合を分けて行う場合、好ましくは、370~800nmの波長成分を含む光の照射により活性化されるラジカル重合触媒(D)と、300~370nm未満の波長成分を含む光の照射により活性化される光カチオン重合触媒(E)とを組み合わせ用いることが望ましい。

【0063】すなわち、光カチオン重合触媒(E)を感光させるには、ラジカル重合触媒(D)を感光するよりも十分な光エネルギーを要するため、ラジカル重合触媒(D)及び光カチオン重合触媒(E)の感光波長領域は、それぞれ、上記範囲とすることが望ましい。ラジカル重合触媒(D)が370nm未満の波長を含む光にのみ感光する場合、ラジカル重合触媒(D)のみを感光させることが困難となる。他方、光カチオン重合触媒(E)が800nmを超える波長を含む光にのみ感光する場合、重合もしくは硬化反応は進行するものの、十分な硬化速度を得るだけの光エネルギーを照射することが現実に困難となることがある。

【0064】また、光カチオン重合触媒(E)が300nm未満の波長を含む光にのみ感光する場合、照射エネルギーを十分に付与し得るが、表面のみで重合もしくは硬化が起こり、肉厚に塗布した場合には、光硬化性組成物の照射面から深部までエポキシ化合物を均一に硬化させることが困難なことがある。逆に、光カチオン重合触媒(E)が370nm以上の波長を含む光にのみ感光する場合には、エポキシ化合物の硬化反応が均一に進行するものの、十分な硬化速度を得る程に光エネルギーを照射することが困難なことがある。

【0065】(配合割合)請求項1に記載の発明に係る

光硬化性組成物における各成分の配合割合については、特に限定されるわけではないが、化合物(A) 100重量部に対し、化合物(B)が1~10000重量部、化合物(C)が1重量部~10000重量部、重合触媒

(D)が0.001~1000重量部、カチオン重合触媒(E)が0.001~1000重量部の範囲とすることが望ましい。

【0066】化合物(B)の配合割合が1重量部未満の場合には、化合物(B)による速硬化性の効果が期待できなくなることがあり、10000重量部を超えると、化合物(A)の割合が低くなり、化合物(A)による剥離接着力向上効果が期待できないことがある。化合物

(C)が1重量部未満の場合、化合物(C)の含有割合が低くなるため、接着性向上効果が期待できなくなることがあり、10000重量部を超えると、化合物(A)の割合が相対的に低くなり、化合物(A)による剥離接着力向上効果が期待できないことがある。

【0067】重合触媒(D)の配合割合が0.001重量部未満の場合には、光照射により発生する活性種の濃度が低くなり、十分な重合速度を得ることが困難となり、逆に、1000重量部を超えると、光照射により発生する活性種濃度が高くなりすぎ、重合速度を制御することが困難となることがある。

【0068】カチオン重合触媒(E)の配合割合が0.001重量部未満の場合には、光照射により発生する活性種濃度が低くなり、十分な硬化速度を得ることが困難となることがある、1000重量部を超えると、光照射により発生する活性種濃度が高くなりすぎ、硬化速度を制御することが困難となることがある。

【0069】請求項5に記載の発明では、請求項1に記載の発明に係る光硬化性組成物で用いられた化合物

(A)、(B)が共重合されて、共重合体(A3)とされている。従って、重合触媒(D)は含有されていない。

【0070】言い換えれば、請求項5に記載の発明に係る光硬化性組成物は、請求項1に記載の発明に係る光硬化性組成物に、例えば光を照射し、重合触媒(D)を活性化し、化合物(A)と(B)を重合して化合物(A3)が得られる。

【0071】従って、請求項5に記載の発明に係る光硬化性組成物における、化合物(C)及びカチオン重合触媒(E)は請求項1に記載の発明と同様であるため、上述した説明を援用することとする。

【0072】上記共重合体(A3)の構造としては、特に限定されず、通常の単独重合体、ランダム共重合体、ブロック共重合体、交互共重合体、立体規則性(共)重合体、多分岐(共)重合体、星形(共)重合体、樹状

(共)重合体、ラダー型(共)重合体、環状(共)重合体、ヘリックス(共)重合体など任意であり、特に限定されない。ここで、(共)重合体は、単独重合体及び共

重合体の双方を総称するものとする。

【0073】また、共重合体(A3)の分子量についても特に限定されるわけではないが、大きい方が好ましく、重量平均分子量が200000~5000000程度のものが好ましい。重量平均分子量が200000未満の場合には、シート化した場合の凝集力が不足し、貼付時に糸引を生じて剥離しがちとなり、5000000を超えると、共重合体(A3)と化合物(C)とを含む組成物の粘度が高くなり、シート成形が困難となること

10

がある。

【0074】請求項5に記載の発明において、上記化合物(C)、光カチオン重合触媒(E)及び共重合体(A3)の配合割合は、化合物(C)100重量部に対し、請求項1~4に記載の発明における配合割合の場合と同じ理由により、光カチオン重合触媒(E)が0.001~1000重量部の範囲、共重合体(A3)が1~10000重量部の範囲とすることが望ましい。

20

【0075】共重合体(A3)が1重量部未満の場合には、共重合体(A3)による初期凝集力及び初期粘着力が期待できなくなり、10000重量部を超えると、化合物(C)の割合が低くなるため、化合物(C)による接着力向上効果が期待できないことがある。

30

【0076】請求項5に記載の発明に係る光硬化性組成物は、好ましくは、請求項6に記載の製造方法により得られる。すなわち、請求項1~4のいずれかに記載の発明に係る光硬化性組成物に、重合触媒(D)を活性化する光を照射し、化合物(A)、(B)を共重合することにより得られる。この方法によれば、化合物(C)及び光カチオン重合触媒(E)と、共重合体(A3)とを混合する作業を省略することができ、好ましい。

40

【0077】重合触媒(D)を感光するために用いられる光源としては、波長370~800nmに発光分布を有するものが用いられ、例えば、低圧水銀灯、中圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、ケミカルランプ、ブラックライトランプ、マイクロウェーブ励起水銀灯、メタルハライドランプ、蛍光灯などを用いることができる。この場合、カチオン重合触媒(E)を未反応のまま残すため、370nm未満の波長の光をカットして照射してもよい。

50

【0078】(光硬化型粘接着シート)請求項5に記載の発明に係る光硬化性組成物は、シート化することにより光硬化型粘接着シートとされる。このような光硬化型粘接着シートとしておくことにより、接合作業時の光硬化性組成物の塗布量の調節や塗布膜厚の調整を容易に行い得るため、好ましい。

【0079】上記シート化の方法については、特に限定されず、請求項5に記載の光硬化性組成物をホットメルト塗工したり、キャスト塗工したりする方法など適宜の公知の方法を用いることができる。好ましくは、請求項1~4のいずれかに記載の発明に係る光硬化性組成物を

シート状に塗工した後、ラジカル重合触媒 (D) のみを感光して活性化した後、化合物 (A), (B) を共重合する方法が、製造プロセスを簡略し得るため望ましい。

【0080】(接合方法) 本発明に係る光硬化型粘接着シートを用いて被着体同士を接合する場合、光硬化型粘接着シートを被着体に貼付する前または貼付後に光を照射し、光カチオン重合触媒 (E) を活性化した後、被着体同士を貼り合わせる事が好ましい。また、光カチオン重合触媒 (E) に照射すべき光の照射量については、300~370 nm未満の波長の光において、少なくとも50 mJ/cm² 以上のエネルギー強度とすることが望ましい。50 mJ/cm² 未満の場合には、光カチオン重合触媒 (E) を十分に活性化することが困難となることがある。

【0081】本発明に係る上記光硬化性組成物を感光させる光源としては、例えば、エキシマーレーザー、低圧水銀灯、中圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、ケミカルランプ、ブラックライトランプ、マイクロウェーブ励起水銀灯、メタルハライドランプ、蛍光灯、または、太陽光のような自然光等を挙げることができる。また、化合物 (D) 及び (E) を独立して感光させる目的で、適宜フィルターを用いて選択的に所望の波長を含む光を照射してもよい。

【0082】(他の添加し得る成分) 本発明に係る光硬化性組成物及び光硬化型粘接着シートにおいては、上述した必須成分の他、本発明の目的を阻害しない範囲で、公知の粘着付与樹脂、増量剤、増感剤などを適宜配合してもよい。

【0083】例えば、粘着付与樹脂としては、ロジン系樹脂、変成ロジン系樹脂、テルペン系樹脂、テルペンフェノール系樹脂、芳香族変成テルペン系樹脂、C5系またはC9系の石油系樹脂、クマロン樹脂などを添加してもよい。特に、被着体がポリオレフィンの場合には、強い接着力を発現させ得るため、ロジン系樹脂や石油系樹脂が好ましく用いられる。

【0084】また、塗工性を高めるために、アクリルゴム、エピクロルヒドリンゴム、イソプレンゴム、ブチルゴムなどの増粘剤；コロイダルシリカ、ポリビニルピロリドンなどのチキソトロップ剤；炭酸カルシウム、酸化チタン、クレーなどの増量剤；ポリエステル、(メタ)アクリル系ポリマー、ポリウレタン、シリコン、ポリエーテル、ポリビニルエーテル、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポリイソブチレン、ワックス類などの調整剤を添加してもよい。

【0085】さらに、本発明に係る光硬化性組成物を接着剤として用いる場合、高い剪断接着力を実現させるために、ガラスバルーン、アルミナバルーン、セラミックバルーンなどの無機中空体；ナイロンビーズ、アクリルビーズ、シリコンビーズなどの有機球状体；塩化ビニリデンバルーン、アクリルバルーンなどの有機中空体など

の有機中空体；ガラス、ポリエステル、レーヨン、ナイロン、セルロース、アセテートなどの単繊維などを添加してもよい。

【0086】上記ガラス繊維を配合する場合には、繊維状のチップを組成物中に添加することができるが、ガラス織布に上記光硬化性組成物を含浸し、重合することにより、高い剪断接着力を得ることができる。

【0087】また、感光性を向上させる目的で、アントラセン、ペリレン、コロネン、テトラセン、ベンズアントラセン、フェノチアジン、フラビン、アクリジン、ケトクマリン、チオキサントン誘導体、ベンゾフェノン、アセトフェノン、2-クロロチオキサノン、2, 4-ジメチルチオキサノン、2, 4-ジエチルチオキサノン、2, 4-ジイソプロピルチオキサノン、イソプロピルチオキサノン等の増感剤を適宜添加してもよい。

【0088】光を照射してから貼合わせ可能になる迄の時間、すなわち可使時間を調整する目的で、12-クラウン-4、15-クラウン-5、18-クラウン-6、24-クラウン-8、30-クラウン-10、2-アミノメチル-12-クラウン-4、2-アミノメチル-15-クラウン-5、2-アミノメチル-18-クラウン-6、2-ヒドロキシメチル-12-クラウン-4、2-ヒドロキシメチル-15-クラウン-5、2-ヒドロキシメチル-18-クラウン-6、ジシクロヘキサノ-18-クラウン-6、ジシクロヘキサノ-24-クラウン-8-ジベンゾ-18-クラウン-6、ジベンゾ-24-クラウン-8、ジベンゾ-30-クラウン-10、ベンゾ-12-クラウン-4、ベンゾ-15-クラウン-5、ベンゾ-18-クラウン-6、4'-アミノベンゾ-15-クラウン-5、4'-プロモベンゾ-15-クラウン-5、4'-ホルミルベンゾ-15-クラウン-5、4'-ニトロベンゾ-15-クラウン-5、ビス〔(ベンゾ-15-クラウン-5)-15-イルメチル〕ピメレート、ポリ〔(ジベンゾ-18-クラウン-6)-c-o-ホルムアルデヒド〕等の環状エーテル構造を有する化合物あるいは、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラヒドロフラン等のポリエーテルを適宜配合してもよい。

【0089】(光硬化型粘接着シートを用いた加工品) 本発明に係る光硬化型粘接着シートは、基材の少なくとも一面あるいは一部に積層させることにより粘着加工品とされる。すなわち、本発明に係る光硬化型粘接着シートは、基材を有しないものであってもよく、基材の少なくとも一面または一部に粘着剤層として積層されていてもよい。

【0090】上記基材としては、レーヨン系もしくはセルロース系などの各種不織布、ポリエチレン、ポリエステル、ポリスチレン、セロハン、ポリプロピレン、ポリイミドなどの各種合成樹脂よりなるフィルムもしくはシ

ート、発泡ポリエチレン、発泡ウレタン、発泡塩化ビニルなどの各種発泡体、ポリエチレン、ポリエステル、ポリスチレン、アクリル、ABS、ポリプロピレン、硬質塩化ビニル、ポリカーボネートなどの各種合成樹脂よりなる合成樹脂板、鋼、ステンレス、アルミニウム、銅、メッキ鋼板などの各種金属からなるシートもしくは板、ガラス、セラミックス、木材、紙、布などを用いることができ、特に限定されるものではない。また、基材の形状についても、シート状や板状などの薄いものに限られず、角柱状、棒状、非球面表面を有する形状など任意である。

【0091】（作用）請求項1に記載の発明に係る光硬化性組成物では、光を照射することにより、重合触媒

(D)が活性化されて、化合物(A)及び(B)が重合されて、共重合体(A3)が形成される。従って、共重合体(A3)により粘着性が発現する場合、被着体に対して容易に適用することができる。また、カチオン重合触媒(E)を活性化させる光を照射することにより、化合物(C)のカチオン重合性基のカチオン重合が開始され、重合・硬化する。

【0092】すなわち、本発明に係る光硬化性組成物は、上記2つの異なる重合モードを利用した光重合性組成物であり、上記共重合体(A3)により粘着性を制御することにより被着体に対し用意に適用することを可能とすることができる。また、化合物(C)を重合させることにより、強固な接着硬化物を与える。

【0093】特に、上記ガラス転移点が0～100℃の範囲にあるホモポリマーを与える重合性不飽和結合を有する化合物(A)と、化合物(A)と共重合可能な不飽和結合を有する化合物(B)との共重合体(A3)と、少なくとも1つのカチオン重合性基を有する化合物

(C)とを含み、該化合物(C)をカチオン重合することにより硬化させるため、後述の実施例から明らかなように、剥離接着力を効果的に高めることができる。

【0094】請求項2に記載の発明では、化合物(B)が、一分子中に少なくとも1つの(メタ)アクリロイル基と、少なくとも1つの水酸基とを有する化合物(B1)と、化合物(B1)と共重合可能な不飽和結合を有する化合物(B2)とを用いるため、これらの共重合体(A3)により、優れた感圧接着性を示す。

【0095】請求項3に記載の発明では、化合物(C)において、カチオン重合性基がエポキシ基であるため、カチオン重合によりエポキシ基の開環重合が起こり、接着強度、特に剥離接着力がより一層優れた接着硬化物を得ることができる。

【0096】請求項4に記載の発明では、重合触媒

(D)を少なくとも370～800nmの波長成分を含む光の照射により、化合物(A)及び(B)を重合させる重合触媒であり、カチオン重合触媒(E)は、300nm以上、370nm未満の波長成分を含む光の照射に

より、化合物(C)のカチオン重合性基の重合を開始させるカチオン重合触媒であるため、2つの異なる重合モードに際し照射される光の波長が異ならされている。従って、化合物(A)及び化合物(B)を重合させて共重合体(A3)を得る工程において、カチオン重合触媒(E)の活性化が生じ難い。よって、2つの異なる重合モードを利用して、確実に、共重合体(A3)の形成、並びに組成物の硬化を果たし得る。

【0097】請求項5に記載の発明に係る光硬化性組成物は、請求項1に記載の発明に係る光硬化性組成物における化合物(A)と化合物(B)とを共重合してなる共重合体(A3)とを含むものであるため、カチオン重合触媒(E)を活性化させる光を照射することにより、化合物(C)を硬化させて、接着強度、特に剥離接着強度に優れた接着硬化物を与える。また、上記共重合体(A3)による粘着性により、被着体に対して容易に適用することができる。

【0098】請求項6に記載の発明に係る光硬化性組成物の製造方法では、請求項1～4に記載の発明に係る光硬化性組成物に、重合触媒(D)のみを活性化させる光を照射するので、化合物(A)と化合物(B)とからなる共重合体(A3)が重合されて、請求項5に記載の発明に係る光硬化性組成物が得られる。

【0099】請求項7に記載の発明に係る光硬化型粘接着シートは、請求項5に記載の発明に係る光硬化性組成物をシート化することにより構成されているので、光硬化性組成物の被着体への適用に際しての塗布量や塗布厚みのばらつきを生じることなく被着体に適用することができる。

【0100】請求項8に記載の発明に係る光硬化型粘接着シートの製造方法では、請求項1～4のいずれかに記載の光硬化性組成物を塗工した後、光を照射することにより、重合触媒(D)を活性化し、共重合体(A3)を生成させることにより、光硬化型粘接着シートが得られる。従って、請求項7に記載の発明に係る光硬化型粘接着シートを、塗工及び光の照射という単純な作業により容易に得ることができる。

【0101】請求項9に記載の発明に係る接合方法では、光硬化型粘接着シートを被着体に貼付する前または貼付後に、光を照射することにより、カチオン重合触媒が活性化され、硬化反応が進行されるが、この光照射後に被着体同士を貼り合わせることを特徴とする。

【0102】

【実施例】以下、本発明の非限定的な実施例を挙げることにより、本発明をより詳細に説明する。

【0103】（実施例1）2Lセパラブルプラスコ内で、化合物(A)；シクロヘキシルアクリレート（ホモポリマーのTg=15℃）10gと、化合物(B1)；テトラヒドロフルフリルアクリレート30g、化合物

(B2)；前述した化合物8（ダイセル化学社製、商品

名：プラクセルFM-2D、化合物8における $n=2$) 20gと、化合物(C)；エポキシ樹脂1(油化シェルエポキシ社製、商品名：エピコート828、ビスフェノールA系エポキシ樹脂)30g及びエポキシ樹脂2(新日本理化社製、商品名：リカレジンBEO-60E)20gと、(D)重合触媒として光ラジカル重合触媒であるビス(2,6-ジメトキシベンゾイル)-2,4,4-トリメチルペンチルフォスフィンオキシド含有組成物(チバガイギー社製、商品名：イルガキュア-170)0.5gと、(E)光カチオン重合触媒として旭電化社製、オプトマーSP-170を0.5gとを均一になるまで攪拌混合した後、窒素ガスを用いて20分間バブリングすることにより溶存酸素を除去し、光硬化性組成物を得た。

【0104】上記光硬化性組成物を、表面が窪型処理されたポリエチレンテレフタレートフィルム上に厚み0.3mmとなるように塗工した。塗工された塗膜に対して、表面が窪型処理された別のポリエチレンテレフタレートフィルムを重ね、塗膜を被覆した。このようにして、ポリエチレンテレフタレートフィルム間に光硬化性組成物層が挟持された積層体を得た。

【0105】この積層体に、400nmに最大発光波長を有する蛍光灯を用い、370nm以下の波長領域の光を実質的に含まない近紫外線を、光強度が $1\text{mW}/\text{cm}^2$ となるように10分間照射した。このようにして、共重合体(A3)と、カチオン重合性基を有する化合物

(C)と、カチオン重合触媒(E)とを含む光硬化性組成物からなる光硬化型粘接着シートを得た。

【0106】(実施例2～12及び比較例1,2)下記の表1に示すように当初の配合を変更したことを除いては、実施例1と同様にして光硬化性組成物を得、さらに光硬化型粘接着シートを得た。

【0107】(実施例及び比較例の評価)上記のようにして得た光硬化型粘接着シートについて、①剥離力及び②硬化完了時間を以下の要領で評価し、結果を表1に示した。

【0108】①剥離力評価…実施例及び比較例で得た光硬化型粘接着シートを $25\text{mm}\times 50\text{mm}$ の大きさに切断し、酢酸エチルで表面を脱脂乾燥させた鏡面ステンレス板(SUS304、幅30mm×長さ200mm×厚さ0.05mm、以下被着体Aと略す)上に貼付した。貼付された光硬化型粘接着シート面に、300nm～370nmの波長領域で光強度が $30\text{mW}/\text{cm}^2$ となるように光を30秒間照射した。光照射後直ちに、光硬化型粘接着シートに被覆されているポリエチレンテレフタ

レートフィルムを剥離し、別の被着体Aを、JIS Z 0237に準じて貼り合わせ、剥離接着力試験片を得た。貼り合わせ後、7日間養生した後、JIS Z 6854に準じ、引っ張り試験機を用い、上記剥離接着力試験片について引っ張り速度 $10\text{mm}/\text{分}$ でT型剥離接着力の測定を行った。

【0109】②硬化完了時間の評価…①剥離力評価において剥離接着力試験片を作製した条件で光を照射して同様に試験片を作製し、光照射後から、光硬化型粘接着シート中のエポキシ基が90%消費された時間を求め、硬化完了時間とした。

【0110】光硬化型粘接着シート中のエポキシ基の消費率は、エポキシ基含有量を求めることにより算出した。なお、エポキシ基含有量は、所定量の光硬化型粘接着シートに対し、塩化水素ジオキサン溶液及びエタノールを容量比で1対1の割合で加え、室温で5時間程度攪拌した後、残留している塩化水素を水酸化カリウムで逆滴定することにより求めた。エポキシ基含有量($Z\text{mol}/\text{g}$)を求める計算式は以下のとおりとなる。

$$\text{【0111】 } Z(\text{mol}/\text{g}) = (S2 - S1) \times C \times f / (Ws \times 1000)$$

なお、式中のS1、S2、C、f及びWsの意味は以下のとおりである。

S1(mL)：本試験に要した水酸化カリウムのエタノール溶液の滴定量

S2(mL)：空試験に要した水酸化カリウムのエタノール溶液の滴定量

C(mol/L)：滴定に用いた水酸化カリウムのエタノール溶液の濃度

f：滴定に用いた水酸化カリウムのエタノール溶液のファクター

Ws(g)：滴定試料の採取量

但し、滴定試料にカルボキシル基などの酸基が存在する場合には、予め酸の濃度を求めておき、その値からZを減じた値がエポキシ基含有量となる。従って、エポキシ基消費率(転化率(%))は、エポキシ基消費率(転化率) = $(Z0 - Z1) / Z0 \times 100$ となる。

【0112】なお、Z0(mol/g)及びZ1(mol/g)の意味は以下のとおりである。

Z0(mol/g)：光照射前の光硬化型粘接着シートのエポキシ基含有量

Z1(mol/g)：光照射後、所定時間経過したときの光硬化型粘接着シートのエポキシ基含有量

【0113】

【表1】

	ホモポリマー の T _g (°C)	実施例												比較例	
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	1	2
化合物(A)	シクロヘキシルアクリレート	15	10	30	50	75					50				
	3-フェニル-2-ヒドロキシ プロピルアクリレート	17				30	50				25	120	40		
	tert-ブチルアクリレート	41						30	50			180	40		
	イソブチルアクリレート	94								20	25		20		
	2-エチルヘキシルアクリレート	-85													20
化合物(B)	ポリビニルアルコール		30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
	フタール酸 FM-2D		20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
化合物(C)	エポキシ樹脂 1 (エポコート B28)		30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
	エポキシ樹脂 2 (リソグロ BEO-602)		20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
化合物(E)	イネキア-1700		0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
化合物(F)	オトマー SP-170		0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
剥離力	kgf/25mm		2.6	3.7	4.8	4.0	3.1	3.9	2.9	3.5	2.5	4.2	5.9	4.8	0.2
硬化完了時間	時間		24	24	24	24	24	24	24	24	24	24	24	24	24

【0114】表1から明らかなように、比較例1では、化合物(A)を用いなかったためか、すなわち化合物(B)のみをラジカル重合したためか、剥離接着力は1.6kgf/25mmと低かった。

【0115】また、比較例2では、化合物(A)として、ホモポリマーのガラス転移温度T_gが-85℃である2-エチルヘキシルアクリレートを用いたためか、やはり、最終的に得られた硬化物の剥離力が0.2kgf/25mmと低かった。

【0116】これに対して、実施例1～12では、本発明に従って、ホモポリマーのガラス転移点T_gが0～100℃の範囲にある化合物(A)と、化合物(B)、化合物(C)、重合触媒(D)及びカチオン重合触媒(E)とを含むため、硬化完了時間は比較例1、2と同等でありながら、優れた剥離力を示した。

【0117】

【発明の効果】請求項1に記載の発明に係る光硬化性組成物では、ガラス転移点が0～100℃の範囲にあるホモポリマーを与える重合性不飽和結合を有する化合物(A)と、化合物(A)と共重合可能な不飽和結合を有する化合物(B)と、一分子中に少なくとも1つのカチオン重合性基を有する化合物(C)と、重合触媒(D)及び光カチオン重合触媒(E)とが含有されているの

で、重合触媒(D)を活性化する光を照射することにより、化合物(A)と化合物(B)とが重合されて、共重合体(A3)が形成される。従って、請求項5に記載の発明に係る光硬化性組成物を容易に得ることができる。

【0118】他方、請求項5に記載の発明に係る光硬化性組成物では、上記のようにして生成された共重合体(A3)により粘着性を示すため、初期状態では、被着体に対して容易にその感圧接着性を利用して貼付することができる。また、光カチオン重合触媒(E)を活性化する光を照射することにより、化合物(C)が硬化され、高い接着強度、特に高い剥離強度を発現する。

【0119】従って、本発明によれば、光照射を利用しているため、耐熱性の劣る被着体にも適用することかでき、可使時間が長く、かつ硬化後の接着力、特に剥離接着力に優れた光硬化性組成物を提供することが可能となる。

【0120】また、本発明では、上記光硬化性組成物をシート化することにより、硬化後の接着力、特に剥離接着力に優れた光硬化型粘接着シートを提供することができる。と共、該光硬化型粘接着シートを用いることにより、被着体同士を容易に、かつ高い剥離強度で接合することができる。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁷

識別記号

F I

テームト(参考)

)

C 0 9 J 7/00

7/02

163/00

201/00

// C 0 8 F 220/10

Fターム(参考) 4J004 AA06 AA07 AA09 AA10 AA13

AA17 AB01 AB07 CA06 CC02

DA04 DB03 EA05 FA08 GA01

4J011 AC03 CA01 CA08 CC06 PA24

PA38 PA43 PA45 PA49 PA69

PA86-PC02 PC09 QA01 QA02

QA03 QA05 QA09 QA39 RA03

SA02 SA16 SA34 SA54 SA73

SA79 SA82 SA83 SA84 SA85

SA86 UA01 VA01 WA06

4J031 BA04 BA07 BA09 BA11 BA12

BA28 BA29 BB01 BB02 BC07

BC11 BC15 BD13

4J036 AB01 AB07 AD08 AF06 AJ09

AK02 AK03 GA15 GA22 GA24

GA25 HA02 JA06 KA07

4J040 DF042 DF052 EC062 EC072

EC092 EC212 EC232 EC262

EC282 EC352 EC372 EC402

FA012 FA042 FA062 FA092

FA112 FA142 FA152 FA162

FA172 FA182 FA192 FA272

FA292 GA05 GA08 GA11

HB06 HB13 HB19 HC14 HC21

HD18 HD43 JA09 JB08 JB09

KA13 KA14 LA02 LA05 LA06

PA32 PB19

4J100 AB02P AB03P AB07P AB08P

AB16P AG02P AG04P AL03P

AL04P AL05P AL08P AL10P

AL62P AQ06P AQ08P AR10P

BA03P BA04P BA05P BA20P

BA21P BA39P BC04P BC43P

BC53P

C 0 9 J 7/00

7/02

163/00

201/00

C 0 8 F 220/10

4 J 1 0 0

Z